





BASE FOR RECORDING MEDIUM COMPRISING AT LEAST ONE CYCLOOLEFIN COPOLYMER**Publication number:** JP6211937**Publication date:** 1994-08-02**Inventor:** MIHIYAERUUYOAHIMU BUREKUNAA; TOOMASU UERAA**Applicant:** HOECHST AG**Classification:****- international:** **C08F210/02; C08F232/08; G11B7/253; C08F210/00; C08F232/00; G11B7/24; (IPC1-7): C08F32/08****- european:** C08F210/02; C08F232/08; G11B7/253**Application number:** JP19930251494 19931007**Priority number(s):** DE19924233851 19921008**Also published as:** EP0591892 (A1)
 US5439722 (A1)
 DE4233851 (A1)
 CA2107724 (C)**Report a data error here**

Abstract not available for JP6211937

Abstract of corresponding document: **US5439722**

As starting materials for substrates for optical storage disks, cycloolefin copolymers (COC) are produced by a polymerization process in which the polymerization is terminated at a point in time at which the molar-mass distribution M_w/M_n is <2.0 , or COC blends are produced which are composed of a first component having $M_w < 30,000$ g/mol and $M_w/M_n \leq 2$, preferably <2 , and a second component having $M_w > 15,000$ g/mol and M_w/M_n less than/equal to 4 and greater than/equal to 2. The substrate is produced by thermal deformation either of a single COC having a molar-mass distribution M_w/M_n of <2 or of a blend composed of such a COC and one or more COCs having a molar-mass distribution of $2 \leq M_w/M_n < 4$ and M_w of between 15,000 and 250,000 g/mol.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-211937

(43) 公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 8 F 32/08

識別記号
MNV

庁内整理番号
7242-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-251494

(22) 出願日 平成5年(1993)10月7日

(31) 優先権主張番号 P 4 2 3 3 8 5 1, 4

(32) 優先日 1992年10月8日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル
ト・アム・マイン (番地なし)

(72) 発明者 ミヒャエル・ヨアヒム、ブレクナー

ドイツ連邦共和国フランクフルト、ガイゼ
ンハイマー、シュトラッセ、90

(72) 発明者 トーマス、ウェラー

ドイツ連邦共和国マインツ、アム、ユング
シュチュック、42

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 少なくとも1種のシクロオレフィン共重合体からなる記録媒体用基材、およびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 少なくとも1種のシクロオレフィン共重合体からなる記録媒体用基材、およびその製造法の提供。

【構成】 光学記憶ディスクの基材用原料として、シクロオレフィン共重合体 (COC) を、分子量分布 M_w / M_n が < 2.0 である時点で重合を停止する特殊な重合方法により製造するか、あるいは $M_w < 30,000 \text{ g/mol}$ および $M_w / M_n \leq 2.0$ 、好ましくは < 2.0 である第一成分、および $M_w > 15,000 \text{ g/mol}$ および M_w / M_n が4以下で、2以上である第二成分からなるCOC混合物を製造する。基材は、分子量分布 M_w / M_n が < 2.0 である単一のCOCの、またはその様なCOC、および分子量分布が $2.0 \leq M_w / M_n < 4$ で、 M_w が $15,000 \sim 250,000 \text{ g/mol}$ である1種以上のCOCからなる混合物の熱変形により製造される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1種のシクロオレフィン共重合体からなる記録媒体用基材であって、シクロオレフィン共重合体の分子量分布 M_w/M_n が <2.0 で、分子量が $30,000\text{ g/mol}$ 以下であり、ガラス転移温度が $100\sim220^\circ\text{C}$ であることを特徴とする基材。

【請求項2】シクロオレフィン共重合体の密度が、 $1.01\sim1.08\text{ g/cm}^3$ であり、屈折率が $1.52\sim1.54$ である、請求項1に記載の基材。

【請求項3】シクロオレフィン共重合体の弾性率が、 $3.0\sim4.0\text{ GPa}$ であり、降伏応力が $30\sim75\text{ MPa}$ である、請求項2に記載の基材。

【請求項4】シクロオレフィン共重合体が、ノルボルネン/エチレン共重合体からなる、請求項1に記載の基材。

【請求項5】シクロオレフィン共重合体が、テトラシクロドデセン/エチレン共重合体からなる、請求項1に記載の基材。

【請求項6】異なった分子量を有し、ガラス転移温度が等しいか、あるいは相互の差が 20°C 以下である、2種以上のシクロオレフィン共重合体の混合物である、請求項1に記載の基材。

2

【請求項7】第一混合成分として、分子量が $30,000\text{ g/mol}$ 未満である低分子量シクロオレフィン共重合体を、第二またはそれ以上の混合成分として、分子量が $15,000\text{ g/mol}$ 以上である、より高分子量のシクロオレフィン共重合体に組み合わせてある、請求項6に記載の基材。

【請求項8】第一混合成分の分子量分布 M_w/M_n が、 $1.00\sim2.00$ 未満の範囲内にあり、第二またはそれ以上の混合成分の分子量分布 M_w/M_n が 2.00 以上 ~4.00 以下の範囲内にある、請求項7に記載の基材。

【請求項9】基材材料の粘度 η が、温度 270°C で、周波数 1 rad/s に対して $4\times10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満である、請求項6に記載の基材。

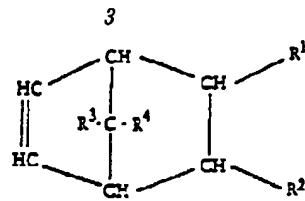
【請求項10】基材材料の粘度 η が、温度 270°C で、周波数 10 rad/s に対して $2\times10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満である、請求項6に記載の基材。

【請求項11】モノマーの総量に対して $0.1\sim100$ 重量%の、式I、II、III、IV、VまたはVIの少なくとも1種のモノマー、

【化1】

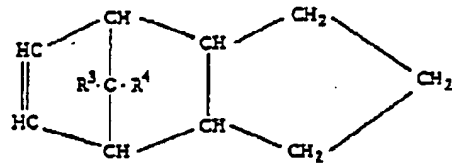
(3)

特開平6-211937

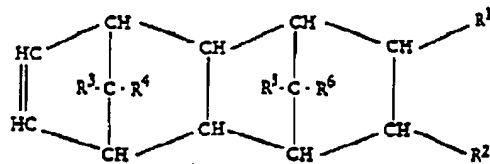


4

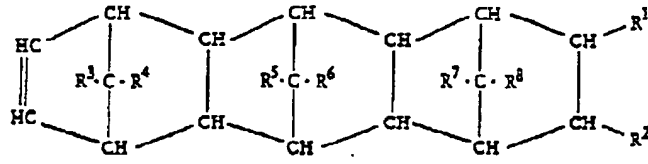
(I),



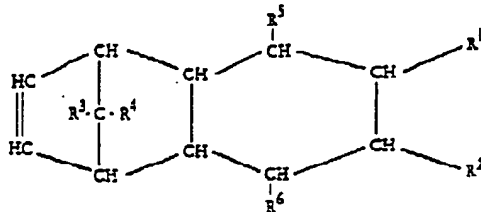
(II),



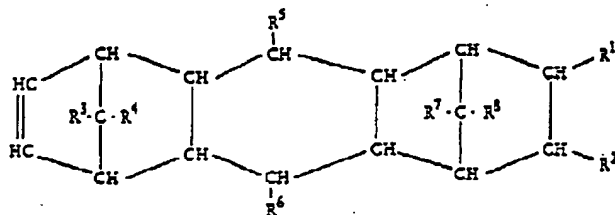
(III),



(IV),



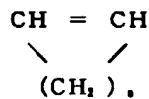
(V),



(VI),

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は同一であるか、または異なるものであって、水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基であり、異なった * 式VII

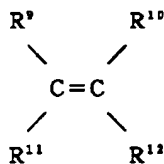
* 式中の同一の基が異なった意味を有することができる。) モノマーの総量に対して 0~99.9 重量%の、



(VII)

(式中、 n は 2~10 の整数である。) のシクロオレフィン、および、モノマーの総量に対して 0~99.9 重量%

※量%の、式VIII



(VIII)

(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は同一であるか、または異なるものであって、水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基である。) の少なくとも 1 種の非環式 1-オレフィンを、 $-78^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度および 0.01

5

～64バールの圧力で、触媒およびメタロセンの存在下で、開環せずに重合させることにより製造された少なくとも1種のシクロオレフィン共重合体からなる、記録媒体用基材の製造法であって、式VIIのシクロオレフィンまたは式VIIIの非環式1-オレフィンを、ノルボルネン溶液中で、触媒溶液、触媒懸濁液または担持触媒の形のメタロセンを加えて重合させること、重合反応を重合開始から10～60分後に停止させること、停止した重合媒体をケトン、アルコール、エステル、アミドまたは水からなる液体中に沈殿または分散させ、次いで濾別すること、濾別したCOC重合体を乾燥させること、および乾燥したCOC重合体を210℃を超える温度で熱可塑的に加工してディスクを形成すること、を特徴とする方法。

【請求項12】分子量分布 M_w/M_n が、 <2.0 、特に $M_w/M_n \leq 1.7$ または $M_w/M_n \leq 1.4$ 、および M_n が30,000未満である時点で重合を停止させる、請求項11に記載の方法。

【請求項13】COC重合体の分子量が、水素の添加により $<30,000$ g/molに設定され、その間重合を制限しない、請求項11に記載の方法。

【請求項14】分子量分布 M_w/M_n が、 <2.0 であるCOC重合体および分子量分布 M_w/M_n が ≥ 2.0 で、4.00以下である少なくとも1種のCOC重合体を溶液または溶融物中で処理して重合体混合物を形成する、請求項11または12に記載の方法。

【請求項15】COC重合体またはCOC混合物をプレス、射出成形または押出ししてディスクを形成する、請求項11、13または14に記載の方法。

【請求項16】2種以上のCOC重合体をトルエン中に室温で溶解させ、ケトン中に沈殿させ、次いで乾燥させること、およびこの様にして得られた透明な重合体混合物を熱可塑的に加工してディスクを形成する、請求項14に記載の方法。

【請求項17】2種以上のCOC重合体をデカヒドロナフタレン中に130～140℃の温度で溶解させる、請求項14に記載の方法。

【請求項18】2種以上のCOC重合体を混合し、220～230℃の温度で混練して透明な重合体混合物を形成する、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、記録媒体用の、少なくとも1種のシクロオレフィン共重合体からなる基材、およびその製造法に関する。

【0002】光学的情報キャリアー、記録媒体、例えば光ディスクまたはコンパクトディスク、の製造では、窒化物、酸化物、希土類/遷移金属合金からなる様々な層が、ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリル酸メチル、エポキシ樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンまたはポリエーテルイミドからなる予め打刻された基材上

6

にスパッタリングされる。そのため、記録した情報の再生精度および情報キャリアーの長期間安定性は材料によって大きく左右され、例えば、基材材料の熱的寸法安定性および複屈折は再生精度に決定的な影響を与え、プラスチックの吸湿性は記録層の物理特性の長期間安定性に極めて重大な影響を及ぼす。基材は射出成形技術により製造され、溝またはピットマトリックスがオリジナル(スタンパー)によりプラスチック基材に転写される。この複写のマスターに対する忠実度は射出成形材料の加工性に大きく左右される。加工条件下で良好な流動性を有する重合体材料は、良好な解像品質も確保できることが知られている。

【0003】EP-A-0310680号明細書は、無定形のエチレンテトラシクロドデセン共重合体からなる基材が、Tb、Fe、Coからなり、さらに他の合金成分としてPtまたはPdを含む第四級非晶質希土類/遷移金属合金からなる磁気光学記録層を支持する、磁気光学記憶ディスクの形の記録媒体(MOD)を記載している。

【0004】EP-A 0387016号明細書は例4で、エチレンと1,4,5,8-ジメタノー-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、略してDMONの非晶質共重合体からなる基材上にスパッタリングされた、Te、GeおよびCrからなる磁気光学記録層を開示している。

【0005】他の公知の基材材料は、US-PS 4,614,778号およびEP-A 0387018号明細書、5欄、5～24行に記載されている様な、ポリカーボネートおよびポリスチレンおよびシクロオレフィン共重合体の重合体混合物である。

【0006】本発明の基材が好適である記憶ディスク(OD)の構造は、独国特許出願第P4137427,4号明細書に記載されている。

【0007】記録された情報の再現精度および長期安定性は、使用するプラスチック基材により、すなわち原料の加工性および基材の熱安定性により決定的な影響を受ける。射出成形作業の際の、スタンパーの溝マトリックスの基材への転写は、PC、PMMAおよびこれまで公知のCOC(シクロオレフィン(共)重合体)からなるプラスチック基材を使用する場合には、改良の余地がある。とりわけ、ディスク製造における不良率を低下させ、同時にスタンパーマトリックスにより転写される構造の品質を向上させることができよう。

【0008】本発明の目的は、基材の熱的寸法安定性を維持しながら、すなわち機械的および熱的特性を失うことなく、光学記録媒体の記録および再現品質を改良することである。

【0009】この目的は、本発明により、少なくとも1種のシクロオレフィン共重合体からなる基材であって、シクロオレフィン共重合体の分子量分布 M_w/M_n が2

7

未満で、分子量 M_w が30,000 g/mol以下であり、ガラス転位温度が120~200℃である基材、により達成される。

【0010】同時に、このシクロオレフィン共重合体は密度が1.01~1.08 g/cm³であり、屈折率が1.52~1.54であることが好ましい。

【0011】本発明の一実施態様では、シクロオレフィン共重合体の弾性率は3.0~4.0 GPaであり、降伏応力は30~75 MPaである。好ましい実施態様は、ノルボルネン/エチレン共重合体またはテトラシクロドセン/エチレン共重合体からなる。

【0012】本発明の別の実施態様では、異なった分子量を有し、ガラス転移温度が等しいか、あるいは相互の差が20℃以下である2種以上のシクロオレフィン共重合体を混合する。好ましくは、分子量が30,000 g/mol以下である低分子量シクロオレフィン共重合体を第一混合成分とし、分子量が15,000 g/mol以上である、より高分子量のシクロオレフィン共重合体を第二またはそれ以上の混合成分として組み合わせる。

【0013】基材のその他の実施態様は請求項8~10に記載する。

【0014】請求項11の前文に記載する、開環せずに重合により製造された少なくとも1種のシクロオレフィン共重合体からなる記録媒体用基材の製造法は、式VIIのシクロオレフィンまたは式VIIIの非環式1-オレフィンを、ノルボルネン溶液中で、触媒溶液、触媒懸濁液または担持触媒の形のメタロセンを加えて重合させること、重合反応を重合開始から10~60分後に停止させること、停止した重合媒体をケトン、アルコール、エステル、アミドまたは水からなる液体中に沈殿または分散させ、次いで濾別すること、濾別したCOC重合体を乾燥させること、および乾燥したCOC重合体を210℃

8

を超える温度で熱可塑的に加工してディスクを形成すること、を特徴とする方法である。

【0015】本方法では、分子量分布が $M_w/M_n < 2.0$ 、特に $M_w/M_n \leq 1.7$ または $M_w/M_n \leq 1.4$ 、および M_w が30,000未満である時点、で重合を停止させる。本方法の変形では、分子量分布 M_w/M_n が ≥ 2.0 で4.00以下である時点、で重合を停止させる。

【0016】COC重合体の分子量は、元素を計量供給し、その間重合を制限しないことにより、30,000 g/mol未満に設定することができる。

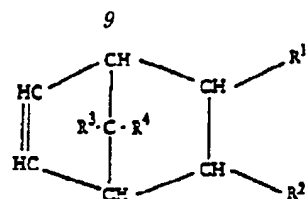
【0017】本方法の別の実施態様では、分子量分布 M_w/M_n が < 2.0 であるCOC重合体、および分子量分布 M_w/M_n が ≥ 2.0 で、4.00以下である少なくとも1種のCOC重合体、を溶液または熔融物中で処理して重合体混合物を形成する。この場合、例えば、COC重合体の分子量が700~30,000 g/molであり、少なくとも1種の別のシクロオレフィンの分子量が15,000~250,000 g/molである。

【0018】この様にして製造したCOC重合体または重合体混合物をプレス、射出成形または押出しすることによりディスクを形成する。

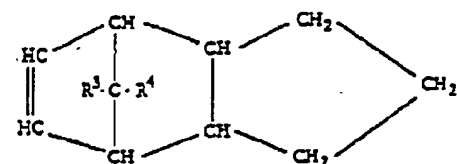
【0019】本発明の方法に関する他の実施態様は、請求項16~18に記載されている。

【0020】この新規な基材は、単一のシクロオレフィン共重合体、またはガラス転移温度が非常に近いまたは同等であるが、分子量が異なった2種類のシクロオレフィン共重合体の混合物から製造される。混合成分は、順に、開環せずに、メタロセンすなわち触媒を使用して、モノマーの総量に対して0.1~100重量%の、式I、II、III、IV、VまたはVI

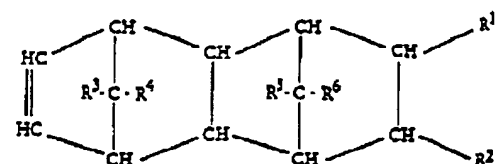
【化2】



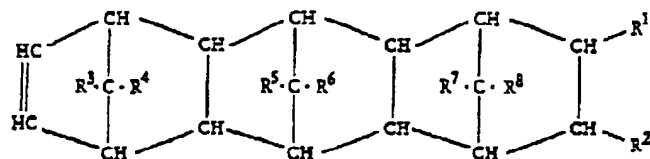
(I),



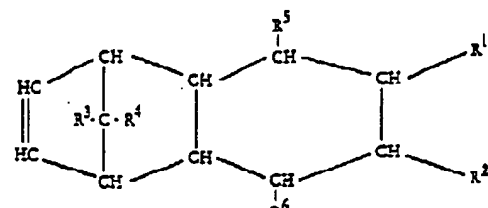
(II),



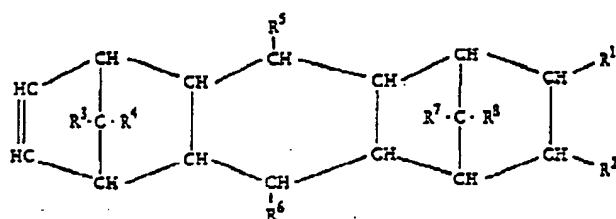
(III),



(IV),

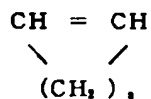


(V),



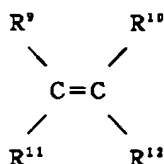
(VI),

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は同一であるか、または異なるものであって、水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基であり、異なる*
*式中の同一の基が異なった意味を有することができ、) の少なくとも1種のモノマー、モノマーの総量に対して0~99.9重量%の、式VII



(VII)

(式中、 n は2~10の整数である。)のシクロオレフィン、および、モノマーの総量に対して0~99.9重量%



(VIII)

(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は同一であるか、または異なるものであって、水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基である。)の少なくとも1種の非環式1-オレフィンを、 $-78^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度および0.01

～64バールの圧力で重合させることにより、製造される。

【0021】COC基材材料は加工条件下における流動性が改良されているので、精密射出成形の際に高い解像品質が確保される。

【0022】驚くべきことに、本発明による重合法により製造された低分子量で分布の狭いCOCは、熱的寸法安定性がないために価値の低い公知のCOCと比較して、溶融状態における流動性が改良されている。上記のCOCにより、光ディスクまたはコンパクトディスクを形成するための加工において解像品質が向上する。その上、驚くべきことに、混合実験により、その目的のために少量だけ製造されたCOC成分を含むある種のCOC混合物でも、流動性が著しく改良されていることが分かる。このCOC混合物は同様に熱的寸法安定性を維持しながらODおよびCDの解像品質を改良する。

【0023】これらの混合物は、複数の極大を有するゲル・パーミエーション・クロマトグラム、すなわち少なくとも2個の極大を有する曲線、を与える。重合体の分子量分布は今日では一般的にGPCにより測定される。この方法では、溶解した重合体試料を、GPCカラム（エリマス「マクロモレキュラー（巨大分子）」第1巻、第5版、パーゼル、1990）を使用して流体力学的体積により、すなわち分子量によってではなく、分子の大きさによって分離する。

【0024】GPCカラム中の支持体はゲルである。有機溶剤の場合に使用されるゲルは通常架橋したポリ（スチレン）である。測定したクロマトグラムから、既知の物質で校正することにより、分子量 M_v の平均 M_w に加えて、分子量分布 M_w/M_v が決定される。GPC研究の前提条件はとりわけ、凝集物、すなわち溶剤中の試料の分子分散溶液がないこと、およびカラム材料との相互作用を含む吸着現象が無い分離、である。上記のGPC分析は、ウォーターズGPC150-C装置で、RIおよびUV検出および装置のカラムに対する校正標準としてポリエチレンを使用して行った。

【0025】本発明は、一方で、分子量分布が狭いCOCに関し、他方、やはり狭い分子量分布を有することができる（ただしその必要はない）2種類以上の成分のCOC混合物に関する。好ましくは、COCはノルボルネン/エチレンまたはテトラシクロデセン/エチレン共重合体からなり、100℃～220℃の範囲のガラス転移温度に対して熱的寸法安定性を有する。

【0026】COCは、ヨーロッパ特許出願第0485893号および第0501370号各明細書に記載の方法により製造される。重合体の必須特性は、次のようにまとめることができる。この材料は、(イ) 無定形で、ガラス転移温度が100℃～220℃であり、(ロ) 無色で透明であり、(ハ) 密度が1.01～1.08g/cm³であり、(ニ) 屈折率が1.52～

1.54であり、(ホ) 23℃、および相対湿度85%で吸湿性が0.04%未満であり、(ヘ) 弾性率が3.0～4.0 GPaであり、(ト) 降伏応力が30～75 MPaであり、(チ) トルエン、キシレン、シクロヘキサン、エクソール (exxol)、クロロホルムおよびジエチルエーテルに可溶であり、(リ) 水、アルコール、ケトン（アセトン）、エステル、アミド（DMF、DMAC、NMP）に不溶であり、(ヌ) 酸、例えばHCl、H₂SO₄、および塩基、例えばNaOHまたはKOH、の水溶液および濃縮液に対して耐薬品性がある。

【0027】COCの基本的種類の代表的な、本質的な特性は、それらの固有の複屈折性が低い、すなわち分子分極率の異方性が低い、こと、および耐加水分解性である。

【0028】混合物は、溶融物においても溶液においても製造できる。これらの混合物はそれぞれ特定の基材用途に対して成分の好ましい特性の組合わせを有する。

【0029】それぞれの用途に好ましい溶融物特性を達成するために、本発明の複数の重合体を相互に混合することができる。これらの混合物は、同じガラス転移温度を有する、あるいは20℃以上異なるガラス転移温度を有する異なったCOCの混合物からなる。 M_w が700～30,000 g/molである少なくとも1種の低分子量成分を、 $M_w \geq 15,000$ g/molである1種類以上の高分子量成分と組み合わせる。分子量がより高い混合成分の平均分子量 M_w に関して、上限は無いが、実際の限度は約250,000 g/molである。分子量は、すでに説明したように、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーおよびポリエチレン標準により決定される。同時に、DIN 51562により測定される粘度数も分子量の尺度である。GPC分析により、2通りの分子量分布を有するグラフが得られる。加工条件下における低粘度 η は良好な流動性を意味し、その結果、プレス作業におけるスタンパーの構造あるいは射出成形の場合の金型中の構造の再現精度が高くなる。粘度 η は温度、および測定の際の、測定すべき試料を挿入する前後の回転ディスクの周波数により左右される。本発明の純粋なシクロオレフィン共重合体に対する粘度 η は、本発明のCOC混合物の場合と同様に、270℃、1 rad/sの周波数で $\eta < 4 \cdot 10^3$ Pa·sまたは270℃、10 rad/sの周波数で $\eta < 2 \cdot 10^3$ Pa·sの領域にある。

【0030】混合成分の分子量分布 M_w/M_v は、第一の成分に関しては1.00以上で2.10未満、好ましくは2.0未満、であるべきであり、第二の成分に関しては2.00以上で4.00未満、あるべきである。基材が単一のシクロオレフィン共重合体からなる場合、分子量分布 M_w/M_v は1.10 $\leq M_w/M_v < 2.0$ の範囲内である。

【0031】これによって、光ディスク、コンパクトデ

ディスク、オーディオおよびビデオディスク、等の光学記録記録材料用の基材を精密射出成形により製造するのに特に好適な、流動性が非常に良いCOC混合物が得られる。

【0032】

【実施例】下記の実施例に示すガラス転移温度 (T_g) は、DSC (微分走査熱量測定法) により加熱速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。このために、熱分析をパーキンエルマーDSC7装置で行ない、第二加熱曲線を使用した。反応生成物の分子量分布 (M_w/M_n) および分子量 (M_w) は、上記の情報に基づきゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定した。

【0033】例1

攪拌機を備えた清浄で乾燥した 1.5 dm^3 重合反応器を窒素、次いでエチレンで掃気し、8.5%濃度のノルボルネンのトルエン溶液 57.5 ml を入れた。

【0034】次いで反応器を温度 70°C に維持し、攪拌しながらノルボルネン溶液に3バールのエチレン過剰圧を加えた。

【0035】次いでトルエン性メチルアルミノキサン溶液 (MAO溶液) (凝固点降下法により測定して $1,300\text{ g/mol}$ の分子量を有するメチルアルミノキサン $10.1\text{ 重量}\%$) 20 cm^3 を計量して反応器に入れ、補充によりエチレン圧を3バールに維持しながら、この混合物を 70°C で15分間攪拌した。これと平行して、フルオレニルシクロペンタジエニルジフェニルカルビルジルコニウムジクロライド 10 mg をトルエン性メチルアルミノキサン溶液 (濃度および品質は上記参照) 20 cm^3 に溶解させ、15分間放置して予備活性化した。次いで、この錯体の溶液を計量して反応器に入れた。次いで、補充によりエチレン圧を6バールに維持し、攪拌しながら重合を 70°C で行った。

【0036】触媒を加えた後15分間隔で、栓を経由して反応媒体から 50 ml の試料を4回採取し、これらの試*

表1

試料	触媒添加後の 時間 (分)	ガラス転移 温度 T_g ($^\circ\text{C}$)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
A	15	162	2.06×10^4	1.7
B	30	161	3.25×10^4	2.2
C	45	159	3.95×10^4	2.2
D	60	158	4.57×10^4	2.5

【0042】試料A~Dは、反応時間、すなわち触媒を加えてから反応停止までの時間の関数として曲線 M_w/M_n および M_w を決定するため役立つだけである。試料A~Dは決して、個別に使用できる、あるいは混合物中の第一混合成分として使用できる、選定されたシクロオレフィン共重合体ではない。表1からは、この例で選択

*料を下記の表1でA~Dと称した。これらの試料の M_w 、 M_n/M_w およびガラス転移温度を測定した。

【0037】これらの試料を迅速に攪拌容器に入れ、停止剤としてイソプロパノール 100 cm^3 を加えて重合反応を停止させた。この混合物をアセトン 2 dm^3 に滴下して加え、10分間攪拌し、次いで分散した重合体の固体物質を濾別した。

【0038】濾別した重合体を、3N塩酸2部およびエタノール1部の混合物 2 dm^3 に加え、この懸濁液を2時間攪拌した。次いで重合体を再度濾別し、中性になるまで水洗し、 80°C 、0.2バールで15時間乾燥させた。

【0039】試料の特性は表1に示す通りである。この表から、試料A~試料Dは、反応時間の進行と共に分子量 M_w の発達 (増加) および分子量分布の発達 (広がり) を明らかに示している。これらの値を反応時間に対してプロットすると、それぞれの場合にその様にして得られた曲線から、好ましい第一混合成分に対する、 $M_w/M_n \leq 2.0$ および $M_w \leq 30,000\text{ g/mol}$ に対する規定条件を維持するために重合を停止しなければならない時点を決定することができる。

【0040】 $2.0 \leq M_w/M_n \leq 4.0$ および $M_w \geq 15,000\text{ g/mol}$ を有する第二成分は、第一成分と同様に所望の分子量になった時点で重合を停止するか、あるいは制御された水素調整により、つまり触媒を加えた直後に、栓を通して一定量の水素を反応に加えることにより製造することができる。水素対エテンの比は、2に近い M_w/M_n を達成するために反応の間一定に維持しなければならない。水素対エテンの比が高い程、COCの分子量は低くなる。この場合も、所望の分子量はキャリブレーションにより選択することができる。

【0041】

した重合条件で、個別に使用できる、あるいは混合物中の第一混合成分として使用できる、好適なCOCを得るためには、約15分までの反応時間を固守する必要があることを推定できる。試料B~Dにより規定される範囲内で製造されるCOCは、それぞれの場合に混合物中の第二混合成分として好適である。

【0043】例2

使用した手順は例1と同様であるが、下記の工程パラメータを変えた。

反応温度：20℃

触媒の量：240mg

試料採取：10分間隔

【0044】試料の特性は表2に示す通りである。 M_v *

* $/M_n$ 。および M_v 、曲線に関しては、例1の試料A～Dと同様のことが言える。好適なCOCを得るためには、反応を14分以内に停止すべきである。試料F～Hの範囲内で製造されるCOCは、それぞれの場合に混合物中の第二混合成分として好適である。

【0045】

表2

試料	触媒添加後の 時間 (分)	ガラス転移 温度 T_g (℃)	M_v (g/mol)	M_v $/M_n$
F	10	140	1.67×10^4	1.1
F	20	143	2.83×10^4	1.1
G	30	143	3.99×10^4	1.1
H	40	144	4.88×10^4	1.1

【0046】例3

例1と同様にして重合体54gを製造したが、例1と異なり、下記の重合条件を選択した。

【0047】— 使用したノルボルネン溶液の濃度：27%

— エチレン圧：3バール

— 触媒：フルオレニルシクロペンタジエニルジフェニルカルビルジルコニウムジクロライド

— 触媒の量：10mg

— メチルアルミノキサン溶液の量：20ml

— 反応時間：30分間

【0048】得られた重合体はガラス転移温度141℃、 $M_v = 1.63 \times 10^5$ 、および分子量分布 $M_v / M_n = 2.0$ であった。

【0049】例4

重合は例1と同様に行った。使用した触媒溶液は、rac-ジメチルシリルビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド500mgを含むMAO溶液40cm³であった。重合は、6℃、4バールエチレン過剰圧で30分間行った。生成物3.8gが得られた。ガラス転移温度は122℃であった。GPC(例1および2と同様)により、分子量 M_v が2.540 g/molで、分子量分布 M_v / M_n が1.15であることが分かった。

【0050】例5

重合を例4と同様に、20℃、6バールエチレン過剰圧で10分間行った。生成物10.4gが分離された。ガラス転移温度は142℃であった。分子量 M_v は7.240 g/molで、分子量分布 M_v / M_n は1.10であった。

【0051】例6

例3の重合体2.4g(混合物の第二混合成分)および例4の重合体0.6g(混合物の第一混合成分)をトルエン147gに溶解させ、徐々にアセトン中に滴下して加えることにより沈殿させた。次いで、沈殿した材料を乾燥炉中、80℃で1日乾燥させた。この様にして得られた重合体混合物は、DSC測定で、加熱速度20℃/分で、ガラス転移温度が138℃であった。

【0052】例7

例3の重合体48g(混合物の第二混合成分)および例5の重合体12g(混合物の第一混合成分)を混合し、ハーケ社製“レオミックス600 測定ニードル”中、225℃手60回転/分の回転速度で15分間混練した。この方法で得られた混合物は、透明であり、DSC測定で、加熱速度20℃/分で、ガラス転移温度が141℃であった。

【0053】例8

例3、6および7の材料から、225℃で15分間プレスすることにより、直径25mmの円形にプレスしたディスクを製造した。プレスした板はすべて無色で透明であった。これらの材料の加工性を評価および比較するために、この様にして得た、プレスしたディスクを使用して粘度 η を測定した。この目的に使用した装置は“レオメトリックス・ダイナミック・スペクトロメーターRDS 2”であった。測定は「ディスクーディスク」配置で、270℃で2つの周波数で行った。測定結果は表3に示す通りである。

【0054】

表3

試料の実施例 番号	周波数1 (1 rad/s) (Pa · s)	周波数2 (10 rad/s) (Pa · s)
3	6.41×10^3	2.63×10^3

(10)

特開平6-211937

17

18

6

2.47×10^3

1.09×10^3

7

2.67×10^3

1.15×10^3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.